2001-110790

# [0016]

[Problems to be Solved by the Invention] However, the inventors of the present invention performed dry etching using  $C_5F_8$  gas having a large C/F ratio for a silicon oxide film by using a resist film as a mask and it was found that selectivity is not improved compared with  $C_2F_8$  gas having a small C/F ratio which has been used.

[0017] In the following, experiments will be described which the inventors of the present invention conducted. [0018] The ICP plasma dry etching equipment was used as an etching equipment, the magnitude of electric power inputted to produce plasma was set at 1600W, a mixture of  $C_5F_8$  and Ar gases was used as etching gas, the gas flow rate was set at  $C_5F_8$  gas: Ar gas = 4.7 : 4.0 (ml/min) and the gas pressure was set at 0.133Pa. Using such a process condition, etching was performed for the silicon oxide film by using the resist film as a mask.

[0019] As a result, the selection ratio for the resist film was 1.81 in spite of using the gas ( $C_5F_8$  gas) having a large C/F ratio. This selection ratio is not too changed compared with the gas ( $C_2F_6$  gas) having a small C/F ratio which has been used.

[0020] In view of the above, it is an object of the present

invention to improve selectivity when dry etching is performed using fluorocarbon gases having 0.5 or more C/F ratios.

[0021]

[Means for Solving the Problems] The inventors of the present invention consider that the selection ratio for the resist film is improved for the following reason when dry etching is performed for the silicon oxide film using fluorocarbon gases having a large C/F ratio. That is, a polymer film is accumulated on the surfaces of the silicon oxide film and resist film and said polymer film inhibits etching. Thus, when the lowering degree of the etching rate for the silicon oxide film is less than that for the resist film, the selection ratio for the resist film is improved, while when the lowering degree of etching rate for the silicon oxide film is more than or the same as that for the resist film, the selection ratio for the resist film is not improved.

[0022] Therefore, if fluorocarbon gases having a large C/F ratio is used, the selection ratio for the resist film is not always improved and if fluorocarbon gases having large C/F ratios are used and if the lowering degree of the etching rate for the silicon oxide film is less than that for the resist film, the selection ratio for the resist film can be improved.

[0023] Moreover, noticing the residence time for fluorocarbon gas  $\tau = P \times V/Q$  (provided that P is the pressure of fluorocarbon gas (unit : Pa), V is the volume of a reaction chamber (unit : L), Q is the flow rate (unit : Pa·L/sec) for fluorocarbon gas), the inventors of the present invention determined the resident time  $\tau$  during which the selection ratio for the resist film is improved by varying the pressure and flow rate for fluorocarbon gas in reaction chambers having various volumes. As a result, it was found that when fluorocarbon gases whose C/F ratios are more than 0.5 is used, the selection ratio for the resist film is improved if the residence time  $\tau$  is more than 0.1 (sec) and less than 1 (sec). In addition, when the residence time  $\tau$  is less than 0.1 (sec), the selection ratio for the resist film is not improved, meaning that the accumulation of a polymer is promoted, that is, the accumulation rate of an organic film is improved. [0024] Then, the residence time  $\tau$  varies with the volume V of a reaction chamber as seen from the relational expression for the residence time  $\tau = P \times V/Q$ . [0025] Then, it was found that if the conception of P  $\times$ Wo/Q which is the product of the residence time  $\tau = P \times V/Q$ and power density Pi = Wo/V (provided that Wo is the magnitude of electric power and V is the volume of a reaction chamber) for electric power inputted to produce

plasma is introduced, the selection ratio for the resist film can be improved and the accumulation rate of an organic film can be improved regardless of the volume of a reaction chamber.

[0026] The present invention is made based on said findings and is more specifically as follows.

[0027] The first plasma treating method with which the present invention is concerned involves the process of installing a substrate, on whose surface a silicon oxide film is formed, inside the reaction chamber of a plasma treating equipment, the process of introducing into the reaction chamber fluorocarbon gases which contain carbon and fluorine and whose ratios of carbon to fluorine are more than 0.5, the process of producing plasma comprising fluorocarbon gas and performing etching for the silicon oxide film using said plasma and controlling the residence time  $\tau = P \times V/Q$  (provided that P is the pressure of fluorocarbon gas (unit: Pa), V is the volume of a reaction chamber (unit : L) and Q is the flow rate (unit : Pa·L/sec) for fluorocarbon gas) for fluorocarbon gas in a reaction chamber between more than 0.1 (sec) and less than 1 (sec). [0028] According to the first plasma treating method, because etching for the silicon oxide film is performed by controlling the residence time  $\tau$  for fluorocarbon gas in a reaction chamber between more than 0.1 (sec) and less than 1

(sec), the selection ratio for the resist film can be improved to more than 2 in a process stabilized state. [0029] The second plasma treating method with which the present invention is concerned involves the process of installing a substrate, on whose surface a silicon oxide film is formed, inside the reaction chamber of a plasma treating equipment, the process of introducing into the reaction chamber fluorocarbon gases which contain carbon and fluorine and whose ratios of carbon to fluorine are more than 0.5, the process of producing plasma comprising fluorocarbon gas and performing etching for the silicon oxide film using said plasma and controlling the P  $\times$  Wo/Q value which is the product of the residence time  $\tau = P \times V/Q$ (provided that P is the pressure of fluorocarbon gases (unit: Pa), V is the volume of a reaction chamber (unit: L) and Q is the flow rate (unit : Pa·L/sec) for fluorocarbon gas)and power density Pi = Wo/V (provided that Wo is the magnitude of electric power (unit: W) and V is the volume of a reaction chamber (unit : L)) for electric power inputted to produce plasma between more than 0.8 x 104 (sec.  $W/m^3$ ) and less than 8 × 10<sup>4</sup> (sec· $W/m^3$ ).

[0030] According to the second plasma treating method, because etching for the silicon oxide film is performed by controlling the P  $\times$  Wo/Q value which is the product of the residence time  $\tau$  for fluorocarbon gas in a reaction chamber

and power density Pi for electric power inputted to produce plasma between more than  $0.8 \times 10^4 \ (\text{sec·W/m}^3)$  and less than 8  $\times$  10<sup>4</sup> (sec·W/m<sup>3</sup>), the selection ratio for the resist film can be improved to more than 2 in a process stabilized state. [0031] The third plasma treating method with which the present invention is concerned involves the process of installing a substrate inside the reaction chamber of a plasma treating equipment, the process of introducing into the reaction chamber fluorocarbon gases which contain carbon and fluorine and whose ratios of carbon to fluorine are more than 0.5, the process of producing plasma comprising fluorocarbon gas and accumulating an organic film on the substrate using said plasma and controlling the residence time  $\tau = P \times V/Q$  (provided that P is the pressure of fluorocarbon gas (unit : Pa), V is the volume of a reaction chamber (unit : L) and Q is the flow rate (unit : Pa·L/sec) for fluorocarbon gas) for fluorocarbon gas below 0.1 (sec). [0032] According to the third plasma treating method, because the accumulation of the organic film is performed by controlling the residence time  $\tau$  for fluorocarbon gas in the reaction chamber below 0.1 (sec), the depositing rate of the organic film can be improved in a process stabilized state. [0033] The forth plasma treating method with which the present invention is concerned involves the process of installing a substrate inside the reaction chamber of a

plasma treating equipment, the process of introducing into the reaction chamber fluorocarbon gases which contain carbon and fluorine and whose ratios of carbon to fluorine are more than 0.5, the process of producing plasma comprising fluorocarbon gas and accumulating an organic film on the substrate using said plasma and controlling the P x Wo/Q value which is the product of the residence time  $\tau = P \times V/Q$ (provided that P is the pressure of fluorocarbon gas (unit : Pa), V is the volume of a reaction chamber (unit: L) and Q is the flow rate (unit: Pa·L/sec) for fluorocarbon gas) fluorocarbon gas and power density Pi = Wo/V (provided that Wo is the magnitude of electric power (unit: W) and V is the volume of a reaction chamber (unit : L)) for electric power inputted to produce plasma below  $0.8 \times 10^4$  (sec·W/m<sup>3</sup>). [0034] According to the forth plasma treating method, because the accumulation of the organic film is performed by controlling the P  $\times$  Wo/Q value which is the product of the residence time τ for fluorocarbon gas in a reaction chamber and power density Pi for electric power inputted to produce plasma below  $0.8 \times 10^4$  (sec·W/m<sup>3</sup>), the depositing rate of the organic film can be improved in a process stabilized state. [0035] In the first to forth plasma treating method, it is desirable that fluorocarbon gas is gas containing at least one of  $C_4F_8$ ,  $C_4F_6$ ,  $C_3F_8$ ,  $C_5F_8$  and  $C_6F_6$  gases.

[0036] In the first to forth plasma treating method, it is

desirable that the residence time  $\tau$  is controlled by at least one of a mass flow controller placed in the plasma treating equipment, and a valve and a pump placed in the plasma treating equipment.

[0037] The fifth plasma treating method with which the present invention is concerned involves the process of installing a substrate, on whose surface a silicon oxide film is formed, inside the reaction chamber of a plasma treating equipment, the process of introducing into the reaction chamber the first fluorocarbon gases which contain carbon and fluorine and whose ratios of carbon to fluorine are more than 0.5, the process of producing the first plasma comprising the first fluorocarbon gases and performing etching for the silicon oxide film using said first plasma, the process of introducing into the reaction chamber the second fluorocarbon gases which contain carbon and fluorine and whose ratios of carbon to fluorine are more than 0.5, the process of producing the second plasma comprising the second fluorocarbon gases and accumulating an organic film on the etched silicon oxide film using said second plasma, controlling the first residence time  $\tau_1 = P_1 \times V/Q_1$  (provided that P<sub>1</sub> is the pressure of the first fluorocarbon gas (unit: Pa), V is the volume of a reaction chamber (unit: L) and Q<sub>1</sub> is the flow rate (unit : Pa·L/sec) for the first fluorocarbon gas) for the first fluorocarbon gas in the

reaction chamber between more than 0.1 (sec) and less than 1 (sec) and controlling the second residence time  $\tau_2 = P_2 \times V/Q_2$  (provided that  $P_2$  is the pressure of the second fluorocarbon gas (unit : Pa), V is the volume of the reaction chamber (unit : L) and  $Q_2$  is the flow rate (unit : Pa·L/sec) for the second fluorocarbon gas) for the second fluorocarbon gas in the reaction chamber below 0.1 (sec). [0038] According to the fifth plasma treating method, the selection ratio for the resist film can be improved to more than 2 and the depositing rate of the organic film can be improved in a process stabilized state.

[0039] The sixth plasma treating method with which the present invention is concerned involves the process of installing a substrate, on whose surface a silicon oxide film is formed, inside the reaction chamber of a plasma treating equipment, the process of introducing into the reaction chamber the first fluorocarbon gases which contain carbon and fluorine and whose ratios of carbon to fluorine are more than 0.5, the process of producing the first plasma comprising the first fluorocarbon gases and performing etching for the silicon oxide film using said first plasma, the process of introducing into the reaction chamber the second fluorocarbon gases which contain carbon and fluorine and whose ratios of carbon to fluorine are more than 0.5, the process of producing the second plasma comprising the

second fluorocarbon gases and accumulating an organic film on the etched silicon oxide film using said second plasma, controlling the  $P_1 \times W_1/Q_1$  value which is the first product of the first residence time  $\tau_1 = P_1 \times V/Q_1$  (provided that P, is the pressure of the first fluorocarbon gas (unit : Pa), V is the volume of a reaction chamber (unit : L) and  $Q_1$  is the flow rate (unit: Pa·L/sec) for the first fluorocarbon gas) for the first fluorocarbon gas in a reaction chamber and power density  $Pi_1 = W_1/V$  (provided that  $W_1$  is the magnitude of the first electric power (unit : W) and V is the volume of a reaction chamber (unit : L)) for the first electric power inputted to produce the first plasma between more than  $0.8 \times 10^4$  (sec·W/m³) and less than  $8 \times 10^4$  (sec·W/m³) and controlling the  $P_2 \times W_2/Q_2$  value which is the second product of the second residence time  $\tau_2 = P_2 \times V/Q_2$  (provided that P, is the pressure of the second fluorocarbon gas (unit: Pa), V is the volume of a reaction chamber (unit: L) and Q, is the flow rate (unit : Pa·L/sec) for the second fluorocarbon gas) for the second fluorocarbon gas in a reaction chamber and power density  $Pi_2 = W_2/V$  (provided that  $W_2$  is the magnitude of the second electric power (unit: W) and V is the volume of a reaction chamber (unit : L)) for the second electric power inputted to produce the second plasma below  $0.8 \times 10^4 \text{ (sec·W/m}^3).$ 

[0040] According to the sixth plasma treating method, the

selection ratio for the resist film can be improved to more than 2 and the depositing rate of the organic film can be improved in a process stabilized state.

[0041] In the fifth or sixth plasma treating method, it is desirable that the first fluorocarbon gas is gas containing at least one of  $C_4F_8$ ,  $C_3F_8$ ,  $C_5F_8$  and  $C_6F_6$  gases and that the second fluorocarbon gas is gas containing at least one of  $C_4F_8$ ,  $C_4F_6$ ,  $C_3F_8$ ,  $C_5F_8$  and  $C_6F_6$  gases.

[0042] In the fifth or sixth plasma treating method, it is desirable that the first residence time  $\tau_1$  and the second residence time  $\tau_2$  are controlled by at least one of a mass flow controller placed in the plasma treating equipment, and a valve and a pump placed in the plasma treating equipment, respectively.

[0043]

[Description of the Embodiments] In the following, the plasma treating method with which each embodiment of the present invention is concerned will be described and as its premise, the solving principle of the present invention will be described.

[0044]

[Table 1]

[0045]

[Table 2]

[0046]

[Table 3]

[0047] [Table 1], [Table 2] and [Table 3] show the results of experiments in which the residence times  $\tau$  of the gases in the reaction chamber were determined by performing plasma etching with varying the volume of the reaction chamber, the flow rate of C<sub>5</sub>F<sub>8</sub> gas and the pressure of C<sub>5</sub>F<sub>8</sub> gas in the plasma etching method using the  $C_5F_8$  gas as etching gas. [0048] Further, [Table 1] is a case where the volume of the reaction chamber is 25 liters, [Table 2] is a case where the volume of the reaction chamber is 10 liters and [Table 3] is a case where the volume of the reaction chamber is 50 liters. In addition, because in an experiment determining the residence time \(\tau\), the flow rate (mL) per one minute in a normal state was used as a gas flow rate, the flow rate of  $C_5F_8$  gas is expressed as a unit of (x 133.3/79.05 (Pa.L/sec)) based on the conversion formula of the gas flow rate per one minute in a normal state 79.05 (mL) = 133.3 (Pa.L/sec). Moreover, since mTorr was used as a gas pressure, the flow rate of the C<sub>5</sub>F<sub>8</sub> gas is expressed as a unit of (x 0.133 (Pa)) based on the conversion formula of 1 (mTorr) = 0.133 (Pa). [0049] For data of [Table 1], [Table 2] and [Table 3], the residence times  $\tau$  for the gases were determined by substituting values of the volume of the reaction chamber (unit : L), the gas flow rate (unit : Pa·L/sec) and the gas pressure (unit: Pa) for the relational expression  $\tau = P \times$ 

V/Q (provided that  $\tau$  is the residence time  $\tau$  for gas in a reaction chamber, P is gas pressure (unit : Pa), V is the volume of a reaction chamber (unit : L) and Q is the gas flow rate (unit : Pa·L/sec)). In addition, in [Table 1], [Table 2] and [Table 3], the areas enclosed with a frame of a thick line show the residence time during which the selection ratio of the silicon oxide film for the resist film is more than 2.

[0050] Thus, it is found from [Table 1], [Table 2] and [Table 3] that in the plasma etching method using C5F8 gas as etching gas, values of more than 2 are obtained as the selection ratio of the silicon oxide film for the resist film if the residence times  $\tau$  are more than 1.0 (sec) and less than 1 (sec). Further, also in areas other than those enclosed with a thick frame, some residence times  $\tau$  belong to the range 0 to 1 (sec), but it has been found from our experience that if the gas flow rate and gas pressure corresponding to the areas enclosed with a thick frame are used, the process is stabilized. Although in [Table 1], [Table 2] and [Table 3], the residence times  $\boldsymbol{\tau}$  are distributed in the range 0.01 (sec) to 395.3 (sec), the present invention selected an extremely narrow area of the range 1.0 to 1 (sec) and found that if this extremely narrow area is selected for the residence times, the process is stabilized and the selection ratios of the silicon oxide

film for the resist film are more than 2.

[0051] Furthermore, when the residence times  $\tau$  are less than 0.1 (sec), the selection ratio for the resist film is low, meaning that the accumulation of a polymer is promoted, that is, the accumulation rate of an organic film is improved. Therefore, if the residence times  $\tau$  for gas are set at less than 0.1 (sec), the accumulation rate of the organic film is improved.

[0052] Then, as seen from the above-mentioned relational expression of  $\tau = P \times V/Q$ , the residence time varies with the volume of a reaction chamber.

[0053] Then, the conception of E = P × Wo/Q which is the product of power density Pi = Wo/V (provided that Wo is the magnitude of electric power (unit :W) and V is the volume of a reaction chamber (unit : L)) for electric power inputted to produce plasma and the residence time  $\tau$  is introduced. Thus, the selection ratio for the resist film can be improved and the accumulation rate of an organic film can be improved regardless of the volume of a reaction chamber. [0054] The fact that the residence times  $\tau$  are in the range which is lower than 1.0 and less than 1 (sec) corresponds to the fact that the product E of the residence time  $\tau$  and power density Pi is more than 0.8 × 10<sup>4</sup> (sec·W/m³) and less than 8 × 10<sup>4</sup> (sec·W/m³).

[0055] Thus, if the product E of the residence time  $\tau$  and

power density Pi is more than  $0.8 \times 10^4$  (sec·W/m³) and less than  $8 \times 10^4$  (sec·W/m³), a process is stabilized and the selection ratios of the silicon oxide film for the resist film are more than 2.

[0056] If the product E of the residence time  $\tau$  and power density Pi is less than  $0.8 \times 10^4$  (sec·W/m³), the accumulation rate of an organic film is improved.

[0057] Fig. 2 shows the relation between the residence time  $\tau$  and the etching rate of BPSG (Boro-phosphate-silicate glass) and the resist film when plasma etching is performed with varying etching gas. Further, in Fig. 2,  $\bigstar$  shows the etching rates for BPSG film when  $C_2F_6$  gas is used,  $\spadesuit$  shows the etching rates for BPSG film when  $C_4F_8$  gas is used,  $\spadesuit$  shows the etching rates for BPSG film when  $C_5F_8$  gas is used,  $\updownarrow$  shows the etching rates for BPSG film when  $C_2F_6$  gas is used,  $\diamondsuit$  shows the etching rates for BPSG film when  $C_4F_8$  gas is used,  $\diamondsuit$  shows the etching rates for BPSG film when  $C_4F_8$  gas is used and  $\bigcirc$  shows the etching rates for BPSG film when  $C_5F_8$  gas is used.

[0058] It is found from Fig. 2 that when  $C_4F_8$  and  $C_5F_8$  gases are used, the etching rates for the BPSG and resist films are lower if the residence times are short. This is considered to be due to the fact that a polymer film is accumulated on each surface of the BPSG and resist films and said polymer film serves to inhibit etching. On the other hand, it is found that when  $C_2F_6$  gas is used, the etching

rates for the BPSG and resist films are great if the residence times are short.

[0059] Fig. 3 shows the ratio of the etching rate for the BPSG film to the etching rate for the resist film, that is, the dependency of the selection ratio for the resist film on the residence time  $\tau$ . Further, in Fig. 3,  $\bigstar$  shows the selection ratios when  $C_2F_6$  gas is used,  $\spadesuit$  shows the selection ratios when  $C_4F_8$  gas is used and  $\spadesuit$  shows the selection ratios when  $C_4F_8$  gas is used.

[0060] It is found from Fig. 3 that when  $C_4F_8$  and  $C_5F_8$  gases are used, the selection ratios for the resist film are great if the residence times are short. When  $C_4F_8$  gas is used, the selection ratios are decreased if the residence times are less than 0.2 (sec), though. This is due to the fact that the decrease in the etching rate for the BPSG film is greater than that for the resist film. On the other hand, it is found that when  $C_2F_6$  gas is used, the selection ratios hardly depend on the residence times.

[0061] It is confirmed from the above consideration that when fluorocarbon gases whose carbon ratios are more than 0.5 such as  $C_4F_8$  and  $C_5F_8$  gases is used, the etching selectivity is improved if the residence times are controlled between more than 0.1 (sec) and less than 1 (sec). [0062] Fig. 4 shows the dependency of each ion quantity of  $F^-$ ,  $CF^{3-}$ ,  $C_2F_5^-$ ,  $C_5F_7^-$ ,  $C_7F_{11}^-$  and  $C_8F_{11}^-$  ions on the residence

time when plasma comprising fluorocarbon gas is generated in an inductive coupling type plasma treating equipment and this determination was carried out using the electron deposit mass spectrography. Thus,  $F^-$  ion is generated by the dissociative electron deposit process from all  $C_xF_y$  molecules,  $CF^{3-}$  ion is generated by the dissociative electron deposit process from  $CF_4$  molecule and  $C_2F_5^-$  ion is generated by the dissociative electron deposit process from  $C_2F_6$  molecule. In addition,  $C_5F_7$ ,  $C_7F_{11}$  and  $C_8F_{11}$  ions are generated by both the similar dissociative electron deposit and non dissociative electron deposit processes.

[0063] It is found from Fig. 4 that if the residence times are short, lower order ions such as  $F^-$ ,  $CF^{3-}$  and  $C_2F_5^-$  ions decrease, while higher order ions such as  $C_5F_7$ ,  $C_7F_{11}^-$  and  $C_9F_{11}^-$  ions increase. That is, it is found that if the residence times are short, lower order molecules decrease, while higher order molecules increase and therefore, it is found that if the residence times are short, the selectivity for the resist film is improved.

[0064] Fig. 5 shows the relation between the product E of the residence time τ and power density Pi and the etching rates of BPSG and the resist film when plasma etching is performed with varying etching gas. Further, in Fig. 5, the power density Pi is calculated as 1800W. In addition, in Fig. 5, ★ shows the etching rates for BPSG film when C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>

gas is used,  $\spadesuit$  shows the etching rates for BPSG film when  $C_4F_8$  gas is used,  $\spadesuit$  shows the etching rates for BPSG film when  $C_5F_8$  gas is used,  $\spadesuit$  shows the etching rates for BPSG film when  $C_2F_6$  gas is used,  $\diamondsuit$  shows the etching rates for BPSG film when  $C_4F_8$  gas is used and  $\bigcirc$  shows the etching rates for BPSG film when  $C_4F_8$  gas is used.

[0065] It is found from Fig. 5 that when  $C_4F_8$  and  $C_5F_8$  gases are used, the etching rates for the BPSG and resist films are lower if the product E of the residence time and power density is lower. This is due to the fact that the relation similar to that between the above-mentioned residence times  $\tau$  and etching rates of the BPSG and resist films holds good. [0066] Fig. 6 shows the dependency of the selection ratios for the resist film on the product E of the residence time and power density. Further, in Fig. 6, the power density Pi is calculated as 1800W. In addition, in Fig. 6,  $\bigstar$  shows the selection ratios when  $C_2F_6$  gas is used,  $\spadesuit$  shows the selection ratios when  $C_4F_8$  gas is used.

[0067] It is found from Fig. 6 that when  $C_4F_8$  and  $C_5F_8$  gases are used, the selection ratios for the resist film are great if the product E of the residence time and power density is lower. This is due to the fact that the relation similar to that between the above-mentioned residence times and selection ratios holds good.

[0068] It is confirmed from the above consideration that when fluorocarbon gases whose carbon ratios are more than 0.5 such as  $C_4F_8$  and  $C_5F_8$  gases are used, the etching selectivity is improved if the product E of the residence time and power density is controlled between more than 0.8  $\times$  10<sup>4</sup> (sec·W/m³) and less than 8  $\times$  10<sup>4</sup> (sec·W/m³).

[0069] Fig. 7 shows the dependency of each ion quantity of  $F^-$ ,  $CF^{3-}$ ,  $C_2F_5^-$ ,  $C_5F_7^-$ ,  $C_7F_{11}^-$  and  $C_8F_{11}^-$  ions on the residence times when plasma comprising fluorocarbon gas is generated in an inductive coupling type plasma treating equipment. [0070] It is found from Fig. 7 that if the product E of the residence time and power density is lower, lower order ions such as  $F^-$ ,  $CF^{3-}$  and  $C_2F_5^-$  ions decrease, while higher order ions such as  $C_5F_7$ ,  $C_7F_{11}^-$  and  $C_8F_{11}^-$  ions increase. That is, it is found that if the product E of the residence time and power density is lower, the selectivity for the resist film is improved.

[0071] Figs. 8(a) to (c) show the results of the electronic energy strength distribution of F<sup>-</sup> ion determined using the residence time as a parameter, Fig. 8(a) is a case where the residence time is 4.5 (sec), Fig. 8(b) is a case where the residence time is 5.2 (sec) and Fig. 8(c) is a case where the residence time is 13.5 (sec). These strength distributions may be determined if dissociative fragments from each molecule can be observed and if the cross section

is known.

[0072] It is found from Figs. 8(a) to (c) that for  $C_2F_6$  and C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> gases, if the residences time are long, they increase. This phenomenon has consistency with the results shown in Fig. 3. In addition, It is found from Figs. 8(a) to (c) that if the residence times are short, fluorocarbon gases to be regulated such as C2F6 and C3F8 gases which have a deleterious effect on environment can be reduced. [0073] Then, in Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 5-259119 Official Gazette, the technique is proposed that the residence time  $\tau$  is shortened by using a high speed exhaust pump and that the etching selection ratio is attempted to be improved thereby. The technique shown in [0051], Fig. 7 and its description in Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 5-259119 Official Gazette is at first glance similar to the present invention. [0074] However, the problem which the invention of Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 5-259119 Official Gazette tries to solve is to try to lessen the influence of reaction products (CO2 or the like) from wafer by high speed exhaust of CO2 in the right side expressed as a chemical formula:  $SiO_2 + CF_x \rightarrow SiF_x + CO_2$  and the invention of Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 5-259119 Official Gazette does not specify etching gas. [0075] In contrast, the present invention has no problem

like said one at all and has found it important to set the residence time or the product E of the residence time and power density in a predetermined range in order to make surely high the selection ratio for the resist film when etching is performed using gas whose C/N ratio is great. Therefore, the invention of Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 5-259119 Official Gazette in which etching gas is not specified and the present invention in which process gas is specified as fluorocarbon gases whose C/N ratios are more than 2 are quite different in technical thought, constitution and effect.

```
[Fig. 1]
Exhaust
[Fig. 2]
(resist)
(resist)
(resist)
Etching rate (nm/min)
Residence time \tau (sec)
[Fig. 3]
Selection ratio for resist film
Residence time \tau (sec)
[Fig. 4]
Ion quantity (a given unit)
Residence time \tau (sec)
[Fig. 5]
Etching rate (nm/min)
(resist)
(resist)
(resist)
Product of residence time and power density (sec·W/m³)
```

```
[Fig. 6]
Selection ratio for resist film
Product of residence time and power density (sec·W/m³)
[Fig. 7]
Ion quantity (a given unit)
Product of residence time and power density (sec·W/m³)
[Fig. 9]
SA1 Installation of semiconductor substrate
SA2 Introduction of process gas
SA3 Control of residence time \tau: 0.1 second< \tau \le 1 second
SA4 Production of plasma
SA5 Applying the second high frequency electric power to a
sample stand
SA6 plasma etching
[Fig. 8]
(a)
Strength distribution (a given unit)
Electronic energy (ev)
(b)
Strength distribution (a given unit)
Electronic energy (ev)
(C)
```

Strength distribution (a given unit)
Electronic energy (ev)

# [Fig. 10]

- SB1 Installation of semiconductor substrate
- SB2 Introduction of process gas
- SB3 Control of residence time  $\tau$ :  $\tau \le 0.1$  second
- SB4 Production of plasma
- SB5 Applying the second high frequency electric power to a sample stand
- SB6 Accumulation of an organic film

# [Fig. 11]

- SC1 Installation of semiconductor substrate
- SC2 Introduction of the first process gas
- SC3 Control of residence time  $\tau$ : 0.1 second<  $\tau \le 1$  second
- SC4 Production of the first plasma
- SC5 Applying the second high frequency electric power to a sample stand
- SC6 Plasma etching
- SC7 Etching by oxygen plasma
- SC8 Introduction of the second process gas
- SC9 Control of residence time  $\tau$ :  $\tau \le 0.1$  second
- SC10 Production of the second plasma
- SC11 Applying the second high frequency electric power to a

sample stand
SC12 Accumulation of an organic film

(19) [1本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開 2 0 0 1 - 1 1 0 7 9 0 (P 2 0 0 1 - 1 1 0 7 9 0 A) (43) 公開日 平成13年4月20日(2001, 4, 20)

(51) [nt. C1. 7	301: I	別記号		F۱		テーマュード(参考)
HOLL 21	1/3065			ногг	21/205	
21	/205			но 5 н	l/46	Ĺ
но5н 1	1/46					Α .
				HOIL	21/302	J
						F
	審査請求	有 ———	請求項の数10	OL		(全 1 4 頁)
(21)出願番号	特顧2000	-23272	3 (P2000-232723)	(71)出願人	00000584	3
	(					工業株式会社
(22) 出願日	平成12年	8月1日	(2000. 8. 1)			規市幸町1番1号
				(72) 発明者	今井 伸	
(31)優先権主張番	号 特願平11	-21863	L		大阪府高	槻市幸町1番1号 松下電子工業様
(32)優先日	平成11年	8月2日	(1999. 8. 2)		式会社内	
(33)優先権主張国	日本(J	P)		(74)代理人	10007793	l
					弁理士	前田 弘 (外7名)
						•
	•					
				·		

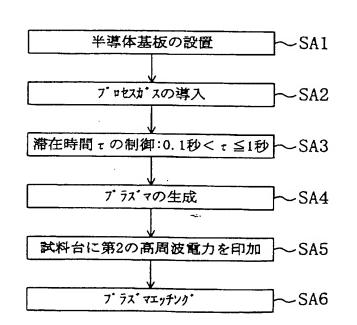
### (54) 【発明の名称】プラズマ処理方法

# (57)【要約】 (修正有)

【課題】 C/F比が 0. 5以上であるフルオロカーボンガスを用いてドライエッチングを行なう場合の選択性を向上させる。

【解決手段】 プラズマ処理装置の反応室内に、シリコ

ン酸化膜が形成されていると共に該シリコン酸化膜の上にレジスト膜が形成されている半導体基板を設置した後、反応室内に、C/F比が0.5以上であるフルオロカーボンガスを導入する。この場合、エ=P×V/Q(但し、τは反応室におけるガスの滞在時間(単位:sec)であり、Pはガスの圧力(単位:Pa)であり、Vは反応室の容積(単位:L)であり、Qはガスの流量(単位:Pa・L/sec)である。)の関係式を用いて、滞在時間 τが0.1(sec)よりも大きく且つ1(sec)以下になるように、ガス流量を制御する。次に、フルオロカーボンガスからなるプラズマを生成して、レジスト膜をマスクにしてシリコン酸化膜に対してブラズマエッチングを行なう。



2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 t 】 プラズマ処理装置の反応室の内部に、表面にシリコン酸化膜が形成された基板を設置する工程と、

前記反応室の内部に、炭素及びフッ素を含み且つフッ素 に対する炭素の比率が0.5以上であるフルオロカーボ ンガスを導入する工程と、

前記フルオロカーボンガスからなるプラズマを生成し、 該プラズマを用いて前記シリコン酸化膜に対してエッチ ングを行なう工程とを備え、

前記フルオロカーボンガスの前記反応室における滞在時間:=P×V/Q(但し、Pは前記フルオロカーボンガスの圧力(単位:Pa)であり、Vは前記反応室の容積(単位:L)であり、Qは前記フルオロカーボンガスの流量(単位:Pa・L/sec)である。)を0.1(sec)よりも大きく且つ1(sec)以下に制御することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項2】 プラズマ処理装置の反応室の内部に、表面にシリコン酸化膜が形成された基板を設置する工程と

前記反応室の内部に、炭素及びフッ素を含み且つフッ素 に対する炭素の比率が0.5以上であるフルオロカーボ ンガスを導入する工程と、

前記フルオロカーボンガスからなるプラズマを生成し、 該プラズマを用いて前記シリコン酸化膜に対してエッチ ングを行なう工程とを備え、

前記フルオロカーボンガスの前記反応室における滞在時間:=P×V/Q(但し、Pは前記フルオロカーボンガスの圧力(単位:Pa)であり、Vは前記反応室の容積(単位:L)であり、Qは前記フルオロカーボンガスの流量(単位:Pa・L/sec)である。)と、前記プラズマを生成するために投入される電力の電力密度Pi=W。/V(但し、W。は前記電力の大きさ(単位:W)であり、Vは前記反応室の容積(単位:L)である。)との積であるP×W。/Qの値を0.8×10⁴(sec・W/m³)よりも大きく且つ8×10⁴(sec・W/m³)よりも大きく且つ8×10⁴(sec・W/m³)以下に制御することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項3】 プラズマ処理装置の反応室の内部に基板を設置する工程と、

前記反応室の内部に、炭素及びフッ素を含み且つフッ素 に対する炭素の比率が0.5以上であるフルオロカーボ ンガスを導入する工程と、

前記フルオロカーボンガスからなるプラズマを生成し、 該プラズマを用いて前記基板上に有機膜を堆積する工程 とを備え、

前記フルオロカーボンガスの滞在時間:=P×V/Q (但し、Pは前記フルオロカーボンガスの圧力(単位: Pa)であり、Vは前記反応室の容積(単位:L)であり、Qは前記フルオロカーボンガスの流量(単位:Pa・L/sec)である。)を0.1(sec)以下に制御すること を特徴とするブラズマ処理方法。

【請求項4】 プラズマ処理装置の反応室の内部に基板を設置する工程と、

前記反応室の内部に、炭素及びフッ素を含み且つフッ素 に対する炭素の比率が 0.5以上であるフルオロカーボ ンガスを導入する工程と、

前記フルオロカーボンガスからなるプラズマを生成し、 該プラズマを用いて前記基板上に有機膜を堆積する工程 とを備え、

- 前記フルオロカーボンガスの滞在時間 τ = P × V / Q (但し、Pは前記フルオロカーボンガスの圧力(単位:Pa) であり、Vは前記反応室の容積(単位:L) であり、Qは前記フルオロカーボンガスの流量(単位:Pa・L/sec) である。)と、前記プラズマを生成するために投入される電力の電力密度 Pi=W。/ V(但し、W。は前記電力の大きさ(単位:W) であり、Vは前記反応室の容積(単位:L) である。)との積である P × W。/ Qの値を 0.8 × 10 \* (sec·W/m³)以下に制御することを特徴とするプラズマ処理方法。
- 20 【請求項5】 前記フルオロカーボンガスは、 $C_4F_8$ ガス、 $C_4F_6$ ガス、 $C_5F_8$ ガス、 $C_5F_8$ ガス及び $C_6F_6$ ガスのうちの少なくとも 1 つを含むガスであることを特徴とする請求項  $1\sim 4$  のいずれか 1 項に記載のプラズマ処理方法。

【請求項6】 前記滞在時間 t は、前記プラズマ処理装置に設けられたマスフローコントローラと、前記プラズマ処理装置に設けられたバルブ及びポンプとのうちの少なくとも1つにより制御されることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載のプラズマ処理方法。

【請求項7】 プラズマ処理装置の反応室の内部に、表面にシリコン酸化膜が形成された基板を設置する工程

前記反応室の内部に、炭素及びフッ素を含み且つフッ素 に対する炭素の比率が 0.5以上である第1のフルオロ カーボンガスを導入する工程と、

前記第1のフルオロカーボンガスからなる第1のプラズマを生成し、該第1のプラズマを用いて前記シリコン酸 化膜に対してエッチングを行なう工程と、

前記反応室の内部に、炭素及びフッ素を含み且つフッ素 40 に対する炭素の比率が 0.5以上である第2のフルオロ カーボンガスを導入する工程と、

前記第2のフルオロカーボンガスからなる第2のプラズマを生成し、該第2のプラズマを用いて、エッチングが 完了した前記シリコン酸化膜の上に有機膜を堆積する工 程とを備え、

前記第1のフルオロカーボンガスの前記反応室における第1の滞在時間: 「=P、×V/Q」(但し、P、は前記第1のフルオロカーボンガスの圧力(単位:Pa)であり、Vは前記反応室の容積(単位:L)であり、Q、は前記第1のフルオロカーボンガスの流氓(単位:Pa・L/

sec ) である。) を 0. l(sec) よりも大きく且つ l(sec) 以下に制御し、

前記第2のフルオロカーボンガスの前記反応室における第2の滞任時間  $= 2 = P_2 \times V/Q_2$  (但し、 $P_2$  は前記第2のフルオロカーボンガスの圧力(単位: $P_3$ )であり、Vは前記反応室の容積(単位:I)であり、I0。 は前記第2のフルオロカーボンガスの流量(単位:I1。 をcc )である。)を I1(sec)以下に制御することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項8】 プラズマ処理装置の反応室の内部に、表面にシリコン酸化膜が形成された基板を設置する工程と、

前記反応室の内部に、炭素及びフッ素を含み且つフッ素 に対する炭素の比率が0.5以上である第1のフルオロ カーボンガスを導入する工程と、

前記第1のフルオロカーボンガスからなる第1のプラズマを生成し、該第1のプラズマを用いて前記シリコン酸 化膜に対してエッチングを行なう工程と、

前記反応室の内部に、炭素及びフッ素を含み且つフッ素 に対する炭素の比率が 0.5以上である第2のフルオロ カーボンガスを導入する工程と、

前記第2のフルオロカーボンガスからなる第2のプラズマを生成し、該第2のプラズマを用いて、エッチングが 完了した前記シリコン酸化膜の上に有機膜を堆積する工程とを備え、...

前記第1のフルオロカーボンガスの前記反応室における第1の滞在時間  $\tau$  、 = P 、  $\times$  V / Q 、 (但し、 P 、は前記第1のフルオロカーボンガスの圧力(単位:Pa)であり、 V は前記反応室の容積(単位:L )であり、 Q 、は前記第1のフルオロカーボンガスの流量(単位:Pa・L / sec )である。)と、前記第1のプラズマを生成するために投入される第1の電力の電力密度 P i 、 = W 、 / V (但し、 W 、は前記第1の電力の大きさ(単位:W )であり、 V は前記反応室の容積(単位:L )である。)である。)との第1の積である P 、  $\times$  W 、 / Q 、の値を0.8  $\times$  10  $^4$  ( $sec \cdot W / m^3$ )よりも大きく且つ8  $\times$  10  $^4$  ( $sec \cdot W / m^3$ )以下に制御し、

前記第2のフルオロカーボンガスの前記反応室における第2の滞在時間  $:_2 = P_2 \times V/Q_2$  (但し、 $P_2$  は前記第2のフルオロカーボンガスの圧力(単位: $P_3$  であり、Vは前記反応室の容積(単位: $P_3$  し、行記第2のフルオロカーボンガスの流量(単位: $P_3$  と、前記第2のプラズマを生成するために投入される第2の電力の電力密度 $P_1 = W_2 /V$  (但し、 $P_3$  は前記第2の電力の大きさ(単位: $P_3$  がいるり、 $P_3$  がいる第2の程である $P_4$  がいるの第2の程である $P_5$  がいる。)との第2の程である $P_5$  がいるに制御することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項9】 前記第1のフルオロカーボンガスは、C 50 側には誘導コイル L 2 が設けられており、誘導コイル L

4Faガス、CaFaガス、CaFaガス、CaFaガス及びCaFaガスのうちの少なくともしつを含むガスであり、 前記第2のフルオロカーボンガスは、CaFaガス、Ca Faガス、CaFaガス及びCaFaガスのうちの少なくと もしつを含むガスであることを特徴とする請求項7又は 8に記載のプラズマ処理方法。

【請求項10】 前記第1の滞在時間: . 及び前記第2 の滞在時間: 。は、前記プラズマ処理装置に設けられたマスフローコントローラと、前記プラズマ処理装置に設10 けられたバルブ及びポンプとのうちの少なくとも1つによりそれぞれ制御されることを特徴とする請求項7又は8に記載のプラズマ処理方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造 プロセスにおいて用いられるプラズマ処理方法に関し、 特にフルオロカーボンガスからなるプラズマを用いてエ ッチング又は成膜を行なうプラズマ処理方法に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、半導体デバイスの微細化は加速的 に進歩しており、いよいよ O. I  $\mu$  m レベルの加工を必 要としてきている。

【0003】ところが、半導体デバイスの製造プロセスは、基本的には従来と変わることなく行なわれており、 半導体基板上に薄膜を堆積した後、該薄膜の上にリソグ ラフィにより有機膜からなるレジスト膜を形成し、その 後、該レジスト膜を用いて薄膜をエッチングするもので ある。

【0004】もっとも、半導体デバイスの微細化に対応するため、リソグラフィの露光光は、i線、KrFエキシマレーザ又はArFエキシマレーザと変化しており、 露光光の変化に対応する有機レジスト膜も開発されている。

【0005】また、0.1μmレベルの加工を行なうための露光光としてはArFエキシマレーザの導入が検討されているが、この場合には、有機レジスト膜のエッチング耐性が乏しいことが指摘されている。

【0006】そこで、レジスト膜に対する選択性を確保するために、さまざまな技術が提案されている。例えば40 反応室内の部材にシリコン材料を用いて、該シリコン材料がフッ素をスカベンジする機能を利用する技術、すなわち、エッチングガス中のフッ素の濃度を低くして、レジストに対する選択性を向上させる技術が提案されている。・

【0007】以下、従来のプラズマ処理方法について、図1を参照しながら説明する。

【0008】図1は、誘導結合型プラズマ処理装置の概略構造を示しており、図1に示すように、反応室10の内壁は石英板11により覆われている。反応室10の外側には誘導コイル12が設けられており、誘導コイル1

2の一端は第1の高周波電源し3に接続されていると共 に、誘導コイル 12の他端は接地されている。

【0009】反応室10のガス導入部14は、マスフロ ーコントローラ L 5を介してガス供給源 (ガスボンベ) 16に接続されていると共に、反応室10のガス排出部 17は、圧力制御バルブ18を介して排気ポンプ19に 接続されており、反応室10のガス圧力は、マスフロー コントローラしると、圧力制御バルブし8及び排気ポン プ19との少なくとも一方により制御される。

【0010】反応室10の内部には、下部電極となる試 料台20が設けられており、該試料台20は、マッチン グ回路21を介して第2の高周波電源22に接続されて

【0011】制御装置23は、第1の髙周波電源12、 第2の髙周波電源22、マスフローコントローラ15及 び圧力制御バルブ18に制御信号を送ることにより、第 1の髙周波電源12から誘導コイル12に供給される第 1の高周波電力、第2の高周波電源22から試料台22 に供給される第2の高周波電力、ガス供給源16から反 応室10に供給されるガスの流量、反応室10から排出 されるガスの流量を制御する。

【0012】通常、反応室10のガス圧力は、排気ポン プ19の駆動を継続した状態で圧力制御バルブ18を制 御することにより、0.133Pa~1.33Paの範 囲内の所定値に制御される。

【0013】プロセスガスをガス導入部14から反応室 10に供給すると共に反応室10のガス圧力を所定値に 保った状態で、第1の髙周波電源13から誘導コイル1 2に第1の髙周波電力を供給して、プロセスガスからな るプラズマを発生させ、その後、第2の髙周波電源22 から試料台20に第2の髙周波電力を供給して、発生し たプラズマを試料台20の上に接地されている半導体基 板に引き込む。これによって、半導体基板の表面に形成 されている薄膜がエッチングされたり又は半導体基板の 表面に薄膜が堆積されたりする。

【0014】前述したように、シリコン材料はフッ素を スカベンジする機能を有しているため、反応室10の内 部にフッ素を含むエッチングガスを導入すると、シリコ ン材料からなる試料台20及びシリコンリング (図示は 省略している。) はフッ素と結合して $SiF_x$ (x=3、4) を生成する。これによって、エッチングガス中 のフッ素の濃度が調整され、エッチングレートが制御さ れる。尚、フッ素の濃度がレジスト膜のエッチングレー トに影響を与えることは一般に知られている。、

【0015】そこで、特開平10-98024号公園に おいては、レジスト膜をマスクとしてシリコン酸化膜に 対してドライエッチング (プラズマエッチング) を行な う際に、シリコン酸化膜のレジスト膜に対する選択比を 向上させるため、フッ素に対する炭素の比率(以下、C /ド比と称する。)が比較的大きいフルオロカーボンガ ース、例えばCsFsガスを用いることが好ましいと提案さ れている。

# [0016]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本件発 明者らが、レジスト膜をマスクとしてシリコン酸化膜に 対して、C/F比が大きいC<sub>5</sub>F<sub>9</sub>ガスを用いてドライエ ッチングを行なったところ、従来から用いられているC /F比が小さいC₂F₃ガスに比べて、選択性が向上しな いことが分かった。

【0017】以下、本件発明者が行なった実験について 10 説明する。

【0018】エッチング装置としてはICPプラズマド ライエッチング装置を用い、プラズマを生成するために 投入される電力の大きさは1600Wに設定し、エッチ ングガスとしてはCsFaガスとArガスとの混合ガスを 用い、ガス流量は $C_sF_s$ ガス: $A_t$  ガス=4. 7:4. 0 (m l / m i n) に設定し、ガス圧力は0. 133P aに設定した。このようなプロセス条件を用いて、レジ スト膜をマスクにしてシリコン酸化膜に対してエッチン 20. グを行なった。

【0019】その結果、C/F比が大きいガス(CsFg ガス)を用いているにも拘わらず、レジスト膜に対する 選択比は1.81であった。この選択比は、従来から用 いられているC/F比が小さいガス(C2Feガス)と比 較してそれほど変わらない。

【0020】前記に鑑み、本発明は、C/F比が0.5 以上であるフルオロカーボンガスを用いてドライエッチ ングを行なう場合の選択性を向上させることを目的とす る。

#### [0021] 30

【課題を解決するための手段】本件発明者は、C/F比 が大きいフルオロカーボンガスを用いてシリコン酸化膜 に対してドライエッチングを行なった場合に、レジスト 膜に対する選択比が向上するのは次の理由によるものと 考える。すなわち、シリコン酸化膜及びレジスト膜の表 面にポリマー膜が堆積され、該ポリマー膜がエッチング を抑制する。このため、シリコン酸化膜のエッチングレ ートの低下の程度が、レジスト膜のエッチングレートの 低下の程度よりも少ない場合に、レジスト膜に対する選 択比は向上する一方、シリコン酸化膜のエッチングレー トの低下の程度が、レジスト膜のエッチングレートの低 下の程度に比べて大きいか又は同じ場合には、レジスト 膜に対する選択比は向上しない。

【0022】従って、C/F比が大きいフルオロカーボ ンガスを用いるとレジスト膜に対する選択比が必ず向上 するのではなく、C/F比が大きいフルオロカーボンガ スを用いると共に、シリコン酸化膜のエッチングレート の低下の程度をレジスト膜のエッチングレートの低下の 程度よりも少なくすることにより、レジスト膜に対する 50 選択比を向上させることができる。

20

【0023】さらに、本件発明者は、フルオロカーボン ガスの滞在時間 τ = P×V/Q(但し、Pはフルオロカ ーポンガスの圧力(単位:Pa)であり、Vは反応室の容 稍(単位:L)であり、Qはフルオロカーボンガスの流 **虽(単位: Pa·L/sec) である。) に着目し、種々の容** 積を持つ反応室において、フルオロカーボンガスの圧力 及び流量を変化させて、レジスト膜に対する選択比が向 上する滞在時間:を求めた。その結果、C/F比がO. 5以上であるフルオロカーボンガスを用いる場合には、 滞在時間:がO.l(sec) よりも大きく且つl(se c) 以下であると、レジスト膜に対する選択比が向上す ることを見い出した。また、滞在時間 rが O. 1 (se c) 以下である場合に、レジスト膜に対する選択比が向 上しないということは、ポリマーの堆積が促進されるこ と、すなわち有機膜の堆積レートが向上することを意味

【0024】ところで、滞在時間 τ = P×V/Qの関係 式から分かるように、滞在時間では反応室の容積Vによ って変化する。

【0025】そこで、滞在時間:=P×V/Qと、プラ ズマを生成するために投入される電力の電力密度Pi= W。/V(但し、W。は電力の大きさであり、Vは反応 室の容積である。)との積であるP×W。/Qという概 念を導入すると、反応室の容積とは無関係に、レジスト 膜に対する選択比を向上させたり、又は有機膜の堆積レ ートを向上させたりすることができることを見い出し た。

【0026】本件発明は、前記の知見に基づいて成され たものであって、具体的には、以下の通りである。

【0027】本発明に係る第1のプラズマ処理方法は、 プラズマ処理装置の反応室の内部に、表面にシリコン酸 化膜が形成された基板を設置する工程と、反応室の内部 に、炭素及びフッ素を含み且つフッ素に対する炭素の比 率が 0. 5以上であるフルオロカーボンガスを導入する 工程と、フルオロカーボンガスからなるプラズマを生成 し、該プラズマを用いてシリコン酸化膜に対してエッチ ングを行なう工程とを備え、フルオロカーボンガスの反 応室における滞在時間 t = P × V / Q (但し、Pはフル オロカーボンガスの圧力(単位:Pa)であり、Vは反応 室の容積(単位:L)であり、Qはフルオロカーボンガ 40 スの流量(単位: Pa・L/sec) である。) を 0.1(se c) よりも大きく且つ L(sec) 以下に制御する。

【0028】第1のプラズマ処理方法によると、フルオ ロカーボンガスの反応室における滞在時間 τ を 0. 1 (s ec) よりも大きく且つ l (sec) 以下に制御してシリコン 酸化膜に対してエッチングを行なうため、プロセスを安 定させた状態で、レジスト膜に対する選択比を2以上に 向上させることができる。

【0029】本発明に係る第2のプラズマ処理方法は、

化膜が形成された基板を設置する工程と、反応室の内部 に、炭素及びフッ素を含み且つフッ素に対する炭素の比 率が 0. 5以上であるフルオロカーボンガスを導入する 工程と、フルオロカーボンガスからなるプラズマを生成 し、該プラズマを用いてシリコン酸化膜に対してエッチ ングを行なう工程とを備え、フルオロカーボンガスの反 応室における滞在時間:=P×V/Q(但し、Pはフル オロカーボンガスの圧力(単位:Pa)であり、Vは反応 室の容積(単位:L)であり、Qはフルオロカーボンガ 10 スの流量(単位: Pa·L/sec) である。) と、プラズマ を生成するために投入される電力の電力密度Pi=W。 /V(但し、W。は電力の大きさ(単位:W) であり、 Vは反応室の容積(単位:L)である。) との積である P×W。/Qの値を0.8×10⁴(sec・W/m³)より も大きく且つ8×10<sup>4</sup> (sec·W/m³) 以下に制御す

【0030】第2のプラズマ処理方法によると、フルオ ロカーボンガスの反応室における滞在時間・とプラズマ を生成するために投入される電力の電力密度 Piとの積 であるP×W。/Qの値を0.8×10\*(sec・W/ m³) よりも大きく且つ8×10<sup>4</sup> (sec·W/m³) 以下に 制御してシリコン酸化膜に対してエッチングを行なうた め、プロセスを安定させた状態で、レジスト膜に対する 選択比を2以上に向上させることができる。

【0031】本発明に係る第3のプラズマ処理方法は、 プラズマ処理装置の反応室の内部に基板を設置する工程 と、反応室の内部に、炭素及びフッ素を含み且つフッ素 に対する炭素の比率が0.5以上であるフルオロカーボ ンガスを導入する工程と、フルオロカーボンガスからな 30 るプラズマを生成し、該プラズマを用いて基板上に有機 膜を堆積する工程とを備え、フルオロカーボンガスの滞 在時間  $t = P \times V / Q$ (但し、Pはフルオロカーボンガ スの圧力(単位:Pa)であり、Vは反応室の容積(単 位:L) であり、Qはフルオロカーボンガスの流量(単 位:Pa·L/sec ) である。)を0.1(sec)以下に制御 する。

【0032】第3のプラズマ処理方法によると、フルオ ロカーボンガスの反応室における滞在時間:を0. L(s ec)以下に制御して有機膜の堆積を行なうため、プロセ スを安定させた状態で、有機膜の成膜レートを向上させ ることができる。

【0033】本発明に係る第4のプラズマ処理方法は、 プラズマ処理装置の反応室の内部に基板を設置する工程 と、反応室の内部に、炭素及びフッ素を含み且つフッ素 に対する炭素の比率が0.5以上であるフルオロカーボ ンガスを導入する工程と、フルオロカーボンガスからな るプラズマを生成し、該プラズマを用いて基板上に有機 膜を堆積する工程とを備え、フルオロカーボンガスの滞 在時間τ=P×V/Q(但し、Pはフルオロカーボンガ プラズマ処理装置の反応室の内部に、表面にシリコン酸 50 スの圧力(単位:Pa)であり、Vは反応室の容積(単

30

位:L) であり、Qはフルオロカーボンガスの流量(単 位:Pa·L/sec ) である。) と、プラズマを生成するた めに投入される電力の電力密度Pi=W。/V(但し、 W。は電力の大きさ(単位:W)であり、Vは反応室の 容積(単位:L)である。)との積であるP×W。/Q の値を0.8×10<sup>4</sup> (sec·W/m<sup>3</sup>)以下に制御する。 【0034】第4のブラズマ処理方法によると、フルオ ロカーボンガスの反応室における滞在時間 τ とプラズマ を生成するために投入される電力の電力密度Piとの積 であるP×W。/Qの値をO.8×10⁴(sec・W/ m³) 以下に制御して有機膜の堆積を行なうため、プロセ スを安定させた状態で、有機膜の成膜レートを向上させ ることができる。

9

【0035】第1~第4のプラズマ処理方法において、 フルオロカーボンガスは、C4F8ガス、C4F8ガス、C gFgガス、CgFgガス及びCgFgガスのうちの少なくと . も1つを含むガスであることが好ましい。

【0036】第1~第4のプラズマ処理方法において、 滞在時間 t は、プラズマ処理装置に設けられたマスフロ ーコントローラと、プラズマ処理装置に設けられたバル ブ及びポンプとのうちの少なくとも1つにより制御され ることが好ましい。

【0037】本発明に係る第5のプラズマ処理方法は、 プラズマ処理装置の反応室の内部に、表面にシリコン酸 化膜が形成された基板を設置する工程と、反応室の内部 に、炭素及びフッ素を含み且つフッ素に対する炭素の比 率が0. 5以上である第1のフルオロカーボンガスを導 入する工程と、第1のフルオロカーボンガスからなる第 1のプラズマを生成し、該第1のプラズマを用いてシリ コン酸化膜に対してエッチングを行なう工程と、反応室 の内部に、炭素及びフッ素を含み且つフッ素に対する炭 素の比率が0.5以上である第2のフルオロカーボンガ スを導入する工程と、第2のフルオロカーボンガスから なる第2のプラズマを生成し、該第2のプラズマを用い て、エッチングが完了したシリコン酸化膜の上に有機膜 を堆積する工程とを備え、第1のフルオロカーボンガス の反応室における第1の滞在時間 $\tau$ 、=P、 $\times$ V/Q、 (但し、P、は第1のフルオロカーボンガスの圧力(単 位:Pa)であり、Vは反応室の容積(単位:L) であ り、Q、は第1のフルオロカーボンガスの流量(単位: Pa·L/sec ) である。) を O. 1 (sec) よりも大きく且 つ L(sec)以下に制御し、第2のフルオロカーボンガス の反応室における第2の滞在時間  $t_2 = P_2 \times V/Q_2$ · (但し、P2 は第2のフルオロカーボンガスの圧力(単 位:Pa) であり、Vは反応室の容積(単位:L) であ り、Q2 は第2のフルオロカーボンガスの流量(単位: Pa·L/scc ) である。) を O. L(sec) 以下に制御す .

【0038】第5のプラズマ処理方法によると、プロセ スを安定させた状態で、レジスト膜に対する選択比を2 50 て、第1の滞在時間:」及び第2の滞在時間:。は、ブ

以上に向上させることができると共に有機膜の成膜レー トを向上させることができる。

10

【0039】本発明に係る第6のプラズマ処理方法は、 プラズマ処理装置の反応室の内部に、表面にシリコン酸 化膜が形成された基板を設置する工程と、反応室の内部 に、炭素及びフッ素を含み且つフッ素に対する炭素の比 率が0.5以上である第1のフルオロカーボンガスを導 入する工程と、第1のフルオロカーボンガスからなる第 1のプラズマを生成し、該第1のプラズマを用いてシリ 10 コン酸化膜に対してエッチングを行なう工程と、反応室 の内部に、炭素及びフッ素を含み且つフッ素に対する炭 素の比率が0.5以上である第2のフルオロカーボンガ スを導入する工程と、第2のフルオロカーボンガスから なる第2のプラズマを生成し、該第2のプラズマを用い て、エッチングが完了したシリコン酸化膜の上に有機膜 を堆積する工程とを備え、第1のフルオロカーボンガス の反応室における第1の滞在時間  $\tau_1 = P_1 \times V/Q_1$ (但し、P、は第1のフルオロカーボンガスの圧力(単 位:Pa) であり、Vは反応室の容積(単位:L) であ り、Q、は第1のフルオロカーボンガスの流量(単位: Pa·L/sec ) である。) と、第1のプラズマを生成する ために投入される第1の電力の電力密度Pi、=W、/ V (但し、W、は第1の電力の大きさ(単位:₩) であ り、Vは反応室の容積(単位:L)である。)であ る。)との第1の積であるP、×W、/Q、の値をO. 8×10<sup>4</sup> (sec・W/m³) よりも大きく且つ8×10<sup>4</sup> (sec・W/m³) 以下に制御し、第2のフルオロカーボン ガスの反応室における第2の滞在時間τ2 = P2 × V/ Q2 (但し、P2 は第2のフルオロカーボンガスの圧力 (単位:Pa)であり、Vは反応室の容積(単位:L)で あり、Q2 は第2のフルオロカーボンガスの流量(単 位:Pa·L/sec ) である。)と、第2のプラズマを生成 するために投入される第2の電力の電力密度Pi2 = W 2 / V (但し、W₂ は第2の電力の大きさ(単位:W¹) であり、Vは反応室の容積(単位:L)である。)との 第2の積であるP<sub>2</sub> ×W<sub>2</sub>/Q<sub>2</sub> の値を0.8×10<sup>4</sup> (sec·W/m³) 以下に制御する。

【0040】第6のプラズマ処理方法によると、プロセ スを安定させた状態で、レジスト膜に対する選択比を2 40 以上に向上させることができると共に有機膜の成膜レー トを向上させることができる。こ

【0041】第5又は第6のプラズマ処理方法におい て、第1のフルオロカーボンガスは、CょFaガス、Ca F®ガス、C®F®ガス及びC®F®ガスのうちの少なくと もしつを含むガスであり、第2のフルオロカーボンガス は、CaFaガス、CaFaガス、CaFaガス、CaFaガス 及びCaFeガスのうちの少なくともしつを含むガスであ ることが好ましい。

【0042】第5又は第6のプラズマ処理方法におい

ιı

ラズマ処理装置に設けられたマスフローコントローラ と、プラズマ処理装置に設けられたバルブ及びポンプと のうちの少なくともしつによりそれぞれ制御されること が好ましい。

[0043]

\*【発明の実施の形態】以下、本発明の各実施形態に係る プラズマ処理方法について説明するが、その前提とし て、本発明の解決原理について説明する。

[0044]

【表し】

	×	0.	1	3	3	P	8
--	---	----	---	---	---	---	---

L		1	5	10	20	30	40	50	60	80	100
	1	1.976	9.881	19.76	39.53	59.29	79.05	98.81	118.6	158.1	197.6
	5	0.395	1.976	3.953	7.905	11.86	15.81	19.76	23.72	31.62	39.53
1	이	0.198	0.988	1.976	3.953	5.929	7.905	9.881	11.86	15.81	19.76
1	5	0.132	0.659	1.318	2.635	3.953	5.27	6.588	7.905	10.54	13.18
2	:o	0.099	0.494	0.988	1.976	2964	3.953	4.941	5.929	7.905	9.881
2	:5	0.079	0.395	0.791	1.581	2372	3.162	3.953	4.743	6.324	7.905
5	Ю	0.04	0.198	0.395	0.791	1.186	1.581	1.976	2.372	3.162	3.953
10	О	0.02	0.099	0.198	0.395	0.593	0.791	0.988	1.186	1.581	1.976
15	0	0.013	0.066	0.132	0.264	0.395	0.527	0.659	0.791	1.054	1.318
20		0.01	0.049	0.099	0.198	0.296	0.395	0.494	0.593	0.791	0.988

[0045]

※ ※【表2】

 $\times$ 0.133Pa

	1	5	10	20	30	40	50	60	80	100
1	0.791	3.953	7.905	15.81	23.72	31.62	39.53	47.43	63.24	79.05
5	0.158	0.791	1.581	3.162	4.743	6.324	7.905	9.486	12.65	15.81
10	0.079	0.395	0.791	1.581	2372	3.162	3.953	4.743	6.324	7.905
15	0.053	0.264	0.527	1.054	1.581	2.108	2.635	3.162	4.216	5.27
20	0.04	0.198	0.395	0.791	1.186	1.581	1.976	2.372	3.162	3.953
25	0.032	0.158	0.316	0.632	0.949	1.265	1.581	1.897	2.53	3.162
50	0.016	0.079	0.158	0.316	0.474	0.632	0.791	0.949	1.265	1.581
100	800.0	0.04	0.079	0.158	0.237	0.316	0.395	0.474	0.632	0.791
150	0.005	0.026	0.053	0.105	0.158	0.211	0.264	0.316	0.422	0.527
200	0.004	0.02	0.04	0.079	0.119	0.158	0.198	0.237	0.316	0.395

[0046]

★【表3】

									×0.	133Pa	
	1	5	10	20	30	40	50	60	80	100	
1	3.953	19.76	39.53	79.05	118.6	158.1	197.6	237.2	316.2	395.3	
5	0.791	3.953	7.905	15.81	23.72	31.62	39.53	47.43	63.24	79.05	
10	0.395	1.976	3.953	7.905	11.86	15.81	19.76	23.72	31.62	39.53	
15	0.264	1.318	2.635	5.27	7.905	10.54	13.18	15.81	21.08	26.35	
20	0.198	0.988	1.976	3.953	5.929	7.905	9.881	11.86	15.81	19.76	
25	0.158	0.791	1.581	3.162	4.743	6.324	7.905	9.486	1265	15.81	
50	0.079	0.395	0.791	1.581	2.372	3.162	3.953	4.743	6.324	7.905	نيا
100	0.04	0.198	0.395	0.791	1.186	1.581	1.976	2.372	3.162	3.953	
150	0.026	0.132	0.264	0.527	0.791	1.054	1.318	1.581	2.108	2.635	
200	0.02	0.099	0.198	0.395	0.593	0.791	0.988	1.186	1.581	1.976	ļ

 $\times \frac{133.3}{79.5}$ (Pa·L/sec)

【0047】[表1]、[表2]及び[表3]は、エッ チングガスとしてCsFaガスを用いるプラズマエッチン グ方法において、反応室の容積、CsFsガスの流量及び Cs Faガスの圧力を変化させながらプラズマエッチング 50 ルの場合であり、[表2] は反応室の容積が L O リット

を行なって、反応室におけるガスの滞在時間 τ を求めた 実験結果を示している。

【0048】尚、[表1] は反応室の容積が25リット

20

ルの場合であり、 [長3] は反応室の容積が50リット ルの場合である。また、滞在時間でを求める実験におい ては、ガス流量として標準状態における1分間当たりの 流量(ml)を用いたため、標準状態における1分間当 たりのガス流量79.05 (mL) = 133.3 (Pa·L /sec)という煥算式に基づき、CsFsガスの流量は (× L 3 3. 3/79.05 (Pa·L/sec)) の単位で 示している。また、ガス圧力としてmTorrを用いた ため、 l (mTorr) = 0. l 3 3 (Pa) という換算式に基 づき、C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスの流量は (× O. 133 (Pa) の単位 で示している。

【0049】 [表1]、 [表2] 及び [表3] のデータ は、反応室の容積(単位:L)、ガス流量(単位:Pa・ L/sec ) 及びガス圧力 (単位: Pa) の値を、 $\tau = P \times V$ /Q(但し、τは反応室におけるガスの滞在時間(単 位: sec ) であり、Pはガスの圧力(単位: Pa) であ り、Vは反応室の容積(単位:L) であり、Qはガスの 流量(単位: Pa·L/sec) である。) の関係式に代入し て、ガスの滞在時間τを求めた。また、[表1]、[表 2] 及び[表3]において、太線の枠で囲んだ領域は、 レジスト膜に対するシリコン酸化膜の選択比が2以上と なる滞在時間を示している。

【0050】従って、[表1]、[表2]及び[表3] から、エッチングガスとしてCsFsガスを用いるプラズ マエッチング方法においては、滞在時間 t が 1. 0 (se c) よりも大きく且つ l (sec) 以下であると、レジスト 膜に対するシリコン酸化膜の選択比として2以上の値を 得られることが分かる。尚、太枠で囲んだ領域以外の領 域においても、滞在時間 τ が 1. 0~1(sec) の範囲に 入っているものもあるが、太枠で囲んだ領域と対応する ガス流量及びガス圧力を用いるとプロセスが安定するこ とが経験上分かっている。[表1]、[表2]及び[表 3] においては、滞在時間 t は、0.01(sec) ~39 5. 3 (sec) の範囲に分布しているが、本発明は、1. ○~1(sec)の範囲という極めて狭い領域を選択したも のであり、滞在時間をこの極めて狭い領域を選択する と、プロセスが安定すると共にレジスト膜に対するシリ \* コン酸化膜の選択比が2以上になることを見い出したも のである。

【0051】また、滞在時間 t が 0.1(sec) 以下であ る場合には、対レジスト膜に対する選択比が低くなると いうことは、ポリマーの堆積が促進されること、すなわ ち有機膜の堆積レートが向上することを意味する。従っ て、ガスの滞在時間 t を O. L (sec) 以下に設定する と、有機膜の堆積レートが向上する。

【0052】ところで、前述した $\tau = P \times V / Q$ の関係 式から分かるように、滞在時間:は反応室の容積Vによ って変化する。

【0053】そこで、プラズマを生成するために投入さ

の大きさ(単位:W)であり、Vは反応室の容積(単 位:し)である。)と、滯在時間:との積であるE=P ×W。/Qという概念を導入する。このようにすると、 反応室の容積とは無関係に、レジスト膜に対する選択比 を向上させたり、又は有機膜の堆積レートを向上させた りすることができる。

【0054】滞在時間 tが 1. 0よりも小さく且つ l (s ec) 以下の範囲であるということは、滞在時間:と電力 密度Piとの積EがO.8×10\*(sec・W/m³)より も大きく且つ8×10'(sec・W/m³)以下であるとい うことに相当する。

【0055】従って、滯在時間:と電力密度Piとの積 EがO. 8×10<sup>4</sup> (sec·W/m³) よりも大きく且つ8 ×10<sup>4</sup> (sec・W/m³) 以下であると、プロセスが安定 すると共にレジスト膜に対するシリコン酸化膜の選択比 が2以上になる。

【0056】滯在時間でと電力密度Piとの積Eが0. 8×10<sup>★</sup> (sec・W/m³) 以下であると、有機膜の堆積 レートが向上する。

【0057】図2は、エッチングガスを変えてプラズマ エッチングを行なったときの、滞在時間:とBPSG (Boro-phospho-silicate glass) 及びレジスト膜のエ ッチングレートとの関係を示している。尚、図2におい て、★はC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ガスを用いたときのBPSG膜に対する エッチングレートを示し、◆はC.Feガスを用いたとき のBPSG膜に対するエッチングレートを示し、●はC sFsガスを用いたときのBPSG膜に対するエッチング レートを示し、☆はC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ガスを用いたときのレジスト 膜に対するエッチングレートを示し、◇C、F®ガスを用 30 いたときのレジスト膜に対するエッチングレートを示 し、〇はCsFsガスを用いたときのレジスト膜に対する エッチングレートを示している。

【0058】図2から、C.Fsガス及びCsFsガスを用 いる場合、滞在時間が短くなると、BPSG膜及びレジ スト膜のエッチングレートが小さくなることが分かる。 これは、BPSG膜及びレジスト膜の各表面にポリマー 膜が堆積し、該ポリマー膜がエッチングを抑制する働き をするためであると考えられる。一方、C2Feガスを用 いる場合、滞在時間が短くなると、BPSG膜及びレジ スト膜のエッチングレートが大きくなることが分かる。 【0059】図3は、レジスと膜のエッチングレートに 対するBPSG膜のエッチングレートの比つまりレジス ト膜に対する選択比の滞在時間にに対する依存性を示し ている。尚、図3において、★はC2Feガスを用いたと きの選択比を示し、◆はC.F.ガスを用いたときの選択: 比を示し、●はCsFsガスを用いたときの選択比を示し ている。

【0060】図3から、C.Faガス及びCsFaガスを用 いる場合、滯在時間を短くすると、レジスト膜に対する れる電力の電力密度 $\mathrm{Pi}=\mathsf{Wo} \slash \mathsf{V}$  (但し、 $\mathsf{Wo}$  は電力  $\mathrm{S}0$  選択比が大きくなることが分かる。もっとも、 $\mathrm{CaFe}^{ extstyle ex$  10

スを用いる場合、滞在時間が0.2 (sec) 以下では、 選択比は低下する。これは、レジスト膜のエッチングレートの低下よりもBPSG膜のエッチングレートの低下 の方が大きくなるためである。一方、C2F3ガスを用い る場合、選択比は滞在時間に殆ど依存しないことが分かる

【0061】以上の考察から、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスのように、炭素の比率が0.5以上であるフルオロカーボンガスを用いる場合、滞在時間を0.1(sec)よりも大きく且つ1(sec)以下に制御すると、エッチング選択性が向上することが確認される。

【0062】図4は、誘導結合型プラズマ処理装置において、フルオロカーボンガスからなるプラズマを発生させた場合の、 $F^-$ イオン、 $C_F^{3-}$ イオン、 $C_2F_5^-$ イオン、 $C_5F_{11}^-$ イオン及び $C_8F_{11}^-$ イオンの各イオン量の滞在時間に対する依存性を示しており、この測定は電子付着質量分析法を用いて行なったものである。従って、 $F^-$ イオンは全ての $C_xF_y$ 分子からの解離性電子付着過程によって生成されたものであり、 $C_5^{3-}$ イオンは $C_2F_6$ 分子からの解離性電子付着過程によって生成されている。また、 $C_5^{3-}$ イオン、 $C_7F_{11}^-$ イオン及び $C_8F_{11}^-$ イオンについては、同様の解離性電子付着過程と、非解離性電子付着過程との両方の過程で生成されたものである。

【0063】図4から、滞在時間を短くすると、 $F^-$ イオン、 $CF^{\circ-}$ イオン及び $C_{\circ}F_{\circ}^-$ イオン等の低次イオンは減少する一方、 $C_{\circ}F_{\circ}^-$ イオン、 $C_{\circ}F_{\circ,\circ}^-$ イオン及び $C_{\circ}F_{\circ,\circ}^-$ イオン等の高次イオンは増加することが分かる。すなわち、滞在時間を短くすると、低次分子が減 30少する一方、高次分子が増加することが分かり、従って、滞在時間を短くすると、レジスト膜に対する選択性が向上することが分かる。

【0064】図5は、エッチングガスを変えてプラズマエッチングを行なったときの、滞在時間 r と電力密度 P i との積 E と、B P S G 及びレジスト膜のエッチングレートとの関係を示している。尚、図5においては、電力密度 P i は1800Wとして計算している。また、図5において、★はC₂Føガスを用いたときのB P S G 膜に対するエッチングレートを示し、◆はC₄Føガスを用いたときのB P S G 膜に対するエッチングレートを示し、

は $C_5F_8$ ガスを用いたときのBPSG膜に対するエッチングレートを示し、 $\Diamond$ は $C_2F_8$ ガスを用いたときのレジスト膜に対するエッチングレートを示し、 $\Diamond C_4F_8$ ガスを用いたときのレジスト膜に対するエッチングレートを示し、 $\Diamond$ は $C_5F_8$ ガスを用いたときのレジスト膜に対するエッチングレートを示し、 $\Diamond$ は $C_5F_8$ ガスを用いたときのレジスト膜に対するエッチングレートを示している。

【0065】図5から、C₄F®ガス及びC®F®ガスを用いる場合、滞在時間と電力密度との積圧が小さくなると、BPSG膜及びレジスト膜のエッチングレートが小

さくなることが分かる、これは、前述した、滞在時間とと、BPSG膜及びレジスト膜のエッチングレートとの間の関係と同様の関係が成り立つためである。

【0066】図6は、レジスト膜に対する選択比の、滞在時間と電力密度との積Eに対する依存性を示している。尚、図6においては、電力密度Piは1800Wとして計算している。また、図6において、\*は $C_2F_6$ ガスを用いたときの選択比を示し、Φは $C_4F_8$ ガスを用いたときの選択比を示し、Φは $C_5F_8$ ガスを用いたときの選択比を示している。

【0067】図6から、C、F。ガス及びC。F。ガスを用いる場合、滞在時間と電力密度との積Eを小さくすると、レジスト膜に対する選択比が大きくなることが分かる。これは、前述した滞在時間と選択比との間の関係と同様の関係が成り立つためである。

【0068】以上の考察から、 $C_xF_sH$  スのように、炭素の比率が 0.5以上であるフルオロカーボンガスを用いる場合、滞在時間と電力密度との積 E を  $0.8 \times 10^4$  (sec・W/m³) よりも大きく且つ  $8 \times 10^4$  (sec・W/m³) 以下に制御すると、エッチング選択性が向上することが確認される。

【0069】図7は、誘導結合型プラズマ処理装置において、フルオロカーボンガスからなるプラズマを発生させた場合の、 $F^-$ イオン、 $CF^{3-}$ イオン、 $C_2F_5^-$ イオン、 $C_5F_7^-$ イオン、 $C_7F_{11}^-$ イオン及び $C_8F_{11}^-$ イオンの各イオン量の滞在時間に対する依存性を示している。

【0070】図7から、滞在時間と電力密度との積Eを小さくすると、 $F^-$ イオン、 $CF^{3-}$ イオン及び $C_2F_5^-$ イオン等の低次イオンは減少する一方、 $C_5F_7^-$ イオン、 $C_7F_{1,1}^-$ イオン及び $C_8F_{1,1}^-$ イオン等の高次イオンは増加することが分かる。すなわち、滞在時間と電力密度との積Eを小さくすると、レジスト膜に対する選択性が向上することが分かる。

【0071】図8(a)~(c)は、滞在時間をパラメーターとして、F<sup>-</sup>イオンの電子エネルギーの強度分布を測定した結果を示しており、図8(a)は滞在時間が4.5(sec)の場合であり、図8(b)は滞在時間が5.2(sec)の場合であり、図8(c)は滞在時間が013.5(sec)の場合である。これらの強度分布は、各分子からの解離性のフラグメントを観察することができ且つ断面積が既知のものに関しては測定が可能である。

【0072】図8(a)~(c)から、C2Feガス及びC3Feガスについては、滞在時間が長くなると、C2Feガス及びC3Feガスが増加することが分かる。この現象は、図3に示す結果と整合性を有している。また、図8(a)~(c)から、滞在時間を短くすると、環境に悪影響を及ぼすC2Faガス又はC3Feガス等の規制対象フルオロカーボンガスを低減できることが分かる。

【0073】ところで、特開平5-259119号公根においては、高速排気ポンプを用いて滞在時間:を短くし、これによって、エッチング選択比の向上を図る技術が提案されている。特開平5-259119号公報における[0051]、図7及びその説明の箇所に示されている技術は、一見すると本件発明と類似している。

【0074】ところが、特開平5-259119号公根の発明が解決しようとする課題は、化学式: $SiO_2+CF_x\to SiF_x+CO_2$ で表わされる右辺の $CO_2$ を高速排気することにより、ウエハからの反応生成物( $CO_2$ 等)の影響を少なくしようとするものであり、特開平5-259119号公银の発明はエッチングガスに関する特定がされていない。

【0075】これに対して、本件発明は、前記のような課題は一切なく、C/F比が大きいガスを用いてエッチングする場合に、レジスト膜に対する選択比を確実に高くするには、滞在時間:又は滞在時間と電力密度との積 Eを所定範囲に設定することが重要であるということを見い出したものである。従って、エッチングガスの特定が成されていない特開平5-259119号公银の発明と、プロセスガスをC/F比が2以上であるフルオロカーボンガスに特定している本件発明とは、技術的思想、構成及び効果の点で全く異なるものである。

【0076】 (第1の実施形態) 以下、第1の実施形態 に係るプラズマ処理方法について、図1及び図9を参照 しながら説明する。

【0077】まず、ステップSA1において、プラズマ処理装置の反応室10の内部に、半導体基板を搬入して、該半導体基板を試料台20の上に設置する。この場合、半導体基板の上にはシリコン酸化膜が形成されていると共に、該シリコン酸化膜の上にはパターン化されたレジスト膜が形成されている。

【0078】次に、ステップSA2において、反応室10の内部に、C/F比が0.5以上であるフルオロカーボンガス、例えばCsFsガスを導入する。この場合、ガス圧力としては、0.665Pa~3.99Paの範囲、例えば1.33Paになるように制御する。

【0079】次に、ステップSA3において、τ=P× V/Q(但し、τは反応室におけるガスの滞在時間(単位:sec)であり、Pはガスの圧力(単位:Pa)であり、Vは反応室の容積(単位:L)であり、Qはガスの流量(単位:Pa·L/sec)である。)の関係式を用いて、滞在時間τが0.1 (sec)よりも小さく且つし(sec)以上になるように、マスフローコントローラし5を調整してガス流量を制御する。

【0080】次に、ステップSA4において、第1の高周波電源 13から誘導コイル 12に第1の高周波電力を印加して、フルオロカーボンガス例えば $C_5F_9$ ガスからなるプラズマを生成する。この場合、滞在時間 t が 0. 1 (sec.) よりも小さく且つ 1 (sec.) 以上になるよう

【0081】次に、ステップSA5において、第2の高 周波電源22から試料台20に第2の高周波電力を印加 10 して、生成されたプラズマを試料台20の上の半導体基 板上に導入して、ステップSA6において、レジスト膜 をマスクにしてシリコン酸化膜に対してプラズマエッチ ングを行なう。

【0082】第1の実施形態によると、パフルオロカボンガスの反応室内における滞在時間でを0.1 (sec) よりも小さく且つ1 (sec) 以上に設定すると共に、第1の高周波電力の電力密度Piと滞在時間でとの積であるE=P×W。/Qを0.8×10\*(sec・W/m³) よりも大きく且つ8×10\*(sec・W/m³) 以下に設定したため、シリコン酸化膜のレジスト膜に対する選択比を2以上にすることができる。

【0083】(第2の実施形態)以下、第2の実施形態に係るプラズマ処理方法について、図1及び図10を参照しながら説明する。

【0084】まず、ステップSB1において、プラズマ 処理装置の反応室10の内部に、半導体基板を搬入し て、該半導体基板を試料台20の上に設置する。

【0085】次に、ステップSB2において、反応室10の内部に、C/F比が0.5以上であるフルオロカー30ボンガス、例えばCsFsガスを導入する。この場合、ガス圧力としては、0.665Pa~3.99Paの範囲、例えば1.33Paになるように制御する。

【0086】次に、ステップSB3において、前述の関係式  $\tau = P \times V / Q$ を用いて、滞在時間  $\tau$  が0.1 (sec.) 以下になるように、マスフローコントローラ 15 を 調整してガス流量を制御する。

【0087】次に、ステップSB4において、第1の高周波電源13から誘導コイル12に第1の高周波電力を印加して、フルオロカーボンガス例えば $C_sF_s$ ガスから40なるプラズマを生成する。この場合、滞在時間tが0.1(sec)以下になるようにガス流量を制御すると、プラズマを生成するために投入される第1の高周波電力の電力密度 $P_i$ と滞在時間tとの積である $E=P\times W_o$ /Qは、必然的t0.8.t10t1(sect1)以下に設定される。

【0088】次に、ステップSB5において、第2の高 周波電源22から試料台20に第2の高周波電力を印加 して、生成されたプラズマを試料台20の上の半導体基 板上に導入して、ステップSA6において、半導体基板 の上に有機膜を堆積する。 10

【0089】第2の実施形態によると、パフルオロカボンガスの反応室内における滞在時間: $\epsilon0$ . L (sec.) 以下に設定すると共に、第1の高周波電力の電力密度Piと滞在時間: $\epsilon0$ である $\epsilon=\epsilon$  W。/Q $\epsilon0$ . 8 ×  $\epsilon$  L O  $\epsilon$  (sec. W/ $\epsilon$ ) 以下に設定したため、有機膜を優れた堆積レートで形成することができる。

19

【0090】(第3の実施形態)以下、第3の実施形態に係るプラズマ処理方法について、図1及び図11を参照しながら説明する。

【0091】まず、ステップSC1において、プラズマ 処理装置の反応室10の内部に、半導体基板を搬入し て、該半導体基板を試料台20の上に設置する。

【0092】次に、ステップSC2において、反応室1 0の内部に、C/F比が0.5以上である第1のフルオロカーボンガス、例えばCsFaガスを導入する。この場合、ガス圧力としては、0.665Pa~3.99Paの範囲、例えば1.33Paになるように制御する。

【0093】次に、ステップSC3において、前述の関係式 $\tau = P \times V / Q$ を用いて、滞在時間 $\tau$ が0.1 (sec) よりも大きく且つ1 (sec) 以下になるように、マスフローコントローラ15を調整して第1のガスの流量を制御する。

【0094】次に、ステップSC4において、第10高周波電源13から誘導コイル12に第10高周波電力を印加して、第10のフルオロカーボンガス例えば $C_sF_s$ ガスからなる第10プラズマを生成する。この場合、滞在時間 tが0.1 (sec ) よりも小さく且つ1 (sec ) 以上になるように第10のガスの流量を制御すると、第10プラズマを生成するために投入される第10高周波電力の電力密度Pi と滞在時間 t との積である $E=P\times W_o$ /Qは、必然的t0.8×t10 (sec·t10) 以下に設定される。

【0095】次に、ステップSC5において、第2の高周波電源22から試料台20に第2の高周波電力を印加して、第1のプラズマを試料台20の上の半導体基板上に導入して、ステップSC6において、レジスト膜をマスクにしてシリコン酸化膜に対してプラズマエッチングを行なう。

【0096】次に、プラズマエッチングが完了すると、ステップSC7において、第1のパフルオロカボンガスの導入を停止した後、反応室10の内部に酸素ガスを導入すると共に、該酸素ガスからなる酸素プラズマを生成して、シリコン酸化膜上のレジスト膜をアッシングにより除去する。

【0097】次に、ステップSC8において、反応室10の内部に、C/F比が0.5以上である第2のフルオロカーボンガス、例えばCsFsガスを導入する。この場合、ガス圧力としては、0.665Pa~3.99Paの範囲、例えば1.33Paになるように制御する。

【0098】次に、ステップSC9において、前述の関係式  $:= P \times V / Q$  を用いて、滞在時間 : が0 、1 (sec.) 以下になるように、マスフローコントローラ 15 を 調整して第2のガスの流量を制御する。

【0099】次に、ステップSC10において、第1の高周波電源13から誘導コイル12に第1の高周波電力を印加して、第2のフルオロカーボンガス例えば $C_5F_8$ ガスからなるプラズマを生成する。この場合、第2のガスの滞在時間 t が t が t 0. 1 (sec )以下になるようにガス流量を制御すると、第2のプラズマを生成するために投入される第1の高周波電力の電力密度t 1と滞在時間 t との積であるt t 2 との積であるt t 2 との後である。)以下に設定される。

【0100】次に、ステップSC11において、第2の 高周波電源22から試料台20に第2の高周波電力を印 加して、生成されたプラズマを試料台20の上の半導体 基板上に導入して、ステップSC12において、シリコ ン酸化膜の上に有機膜を堆積する。

【0101】尚、第 $1\sim$ 第3の実施形態においては、フルオロカーボンガスとして、 $C_sF_s$ ガスを単独で用いたが、これに代えて、 $C_sF_s$ ガス、 $C_sF_s$ ガス、 $C_sF_s$ ガス ス以は $C_sF_s$ ガスを単独で用いてもよしし、これらのガスの混合ガスを用いてもよい。

【0102】また、第3の実施形態においては、第1のフルオロカーボンガスと第2のフルオロカーボンガスとは同じガスであったが、第1のフルオロカーボンガスと第2のフルオロカーボンガスとは同じガスであってもよいし、異なるガスであってもよい。

【0103】また、第1~第3の実施形態においては、 30 プラズマ処理装置としては、誘導結合型プラズマ処理装 置を用いたが、これに代えて、ECRプラズマ処理装置 又は面波励起型プラズマ処理装置等を用いることができ る。

【0104】さらに、第1~第3の実施形態においては、ガス流量の制御は、マスフローコントローラ15の調整により行なったが、これに代えて、マスフローコントローラ15の調整と、圧力制御バルブ18及び排気ポンプ19の調整とのうちの少なくとも一方の調整により行なってもよい。また、フルオロカーボンガスの流量の調整は、プロセスガスに、不活性ガス、窒素ガス、一酸化炭素ガス又は二酸化炭素ガスを混合すると共に、これらのガスの流量を調整することにより行なってもよい。【0105】

【発明の効果】本発明に係るプラズマ処理方法によると、プロセスを安定させた状態で、レジスト膜に対する選択比を2以上に向上させることができると共に有機膜の成膜レートを向上させることができる。

# \*\*\*【図面の簡単な説明】

・【図1】従来例及び本発明の各実施形態に係るプラズマ 50 処理方法に用いる誘導結合型プラズマ処理装置の概略断

但也多时 我保

面図である。

【図2】エッチングガスを変えてブラズマエッチングを 行なったときの、滞在時間とBPSC及びレジスト膜の エッチングレートとの関係を示す図である。

21

【図3】エッチングガスを変えてプラズマエッチングを 行なったときの、滞在時間とレジスト膜に対する選択比 との関係を示す図である。

【図4】誘導結合型プラズマ処理装置において、フルオロカーボンガスからなるプラズマを発生させた場合の各種イオンの滞在時間に対する依存性を示す図である。

【図5】エッチングガスを変えてプラズマエッチングを 行なったときの、滞在時間と電力密度との積と、BPS G及びレジスト膜のエッチングレートとの関係を示す図 である。

【図6】エッチングガスを変えてプラズマエッチングを 行なったときの、滞在時間と電力密度との積と、レジス ト膜に対する選択比との関係を示す図である。

【図7】誘導結合型プラズマ処理装置において、フルオロカーボンガスからなるプラズマを発生させた場合の各種イオンの、滞在時間と電力密度との積に対する依存性 20を示す図である。

【図8】 (a) は滞在時間が4.5 (sec) である場合において、 $F^-$  イオンの電子エネルギーの強度分布を測定した結果を示す図であり、(b) は滞在時間が5.2 (sec) である場合において、 $F^-$  イオンの電子エネル

ギーの強度分布を測定した結果を示す図であり、(c) は滞在時間が 13.5 (sec) である場合において、F イオンの電子エネルギーの強度分布を測定した結果を 示す図である。

【図9】第1の実施形態に係るプラズマ処理方法を示す フロー図である。

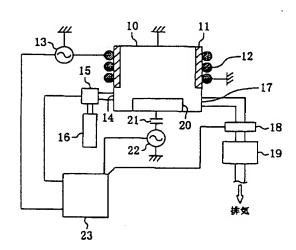
【図 L O 】第2の実施形態に係るプラズマ処理方法を示すフロー図である。

【図11】第3の実施形態に係るプラズマ処理方法を示10 すフロー図である。

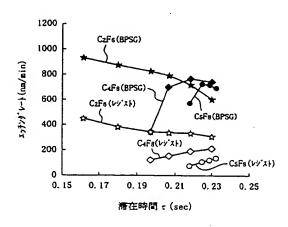
【符号の説明】

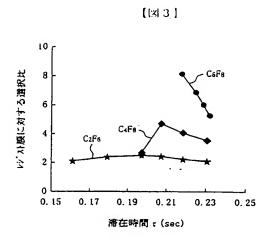
- 10 反応室
- 11 石英板
- 12 誘導コイル
- 13 第1の高周波電源
- 14 ガス導入部
- 15 マスフローコントローラ
- 16 ガス供給源
- 17 ガス排出部
- 18 圧力制御バルブ
  - 19 排気ポンプ
- 20 試料台
  - 21 マッチング回路
  - 22 第2の高周波電源
  - 23 制御装置

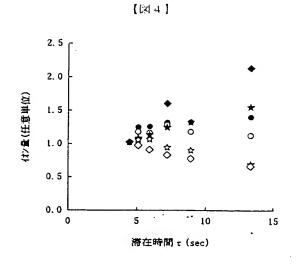
【図1】

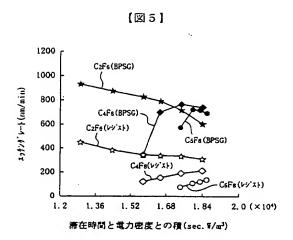


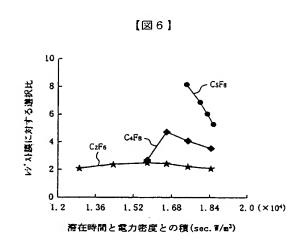
【図2】

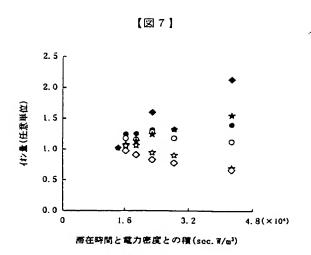


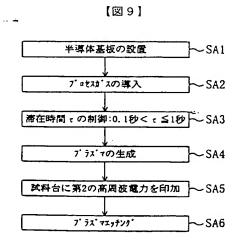




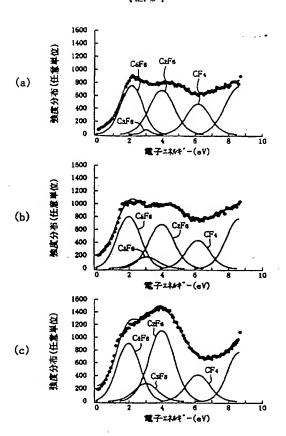




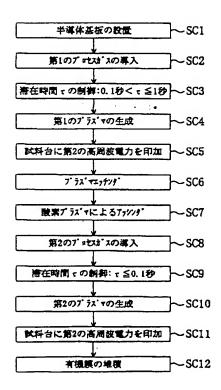








[図11]



【図10】

